



⑩ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 44 716 A 1**

⑥ Int. Cl.⁸
C 08 L 33/10
C 08 L 21/00
B 29 C 47/06
B 29 D 7/00

⑳ Aktenzeichen: 198 44 716.7
㉑ Anmeldetag: 29. 9. 98
㉒ Offenlegungstag: 8. 4. 99

DE 198 44 716 A 1

③① Unionspriorität:
9-270105 02. 10. 97 JP
⑦① Anmelder:
Sumitomo Chemical Co., Ltd., Osaka, JP
⑦② Vertreter:
Vossius & Partner GbR, 81675 München

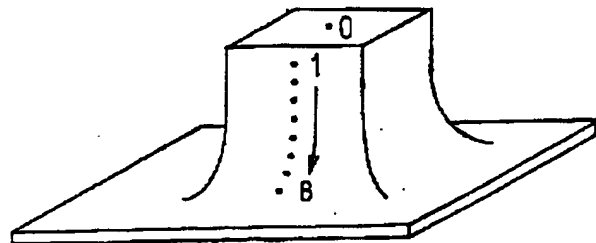
⑦③ Erfinder:
Maekawa, Tomohiro, Niihama, Ehime, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ **Laminiertes extrudiertes flächiges Kunstharzerzeugnis**

⑤⑤ Die vorliegende Erfindung stellt ein ein Methylmethacrylatharz umfassendes laminiertes extrudiertes flächiges Kunstharzerzeugnis bereit, das durch Laminieren von Harzschichten (B) auf beide Oberflächen einer Harzschicht (A) mittels eines Mehrschicht-Extrusionsverfahrens erhältlich ist, wobei die Harzschicht (A) durch einheitliches Dispergieren von 0 bis 50 Gewichtsteilen eines kautschukartigen Polymers in 100 Gewichtsteilen eines Methylmethacrylatharzes erhältlich ist, und wobei die Harzschicht (B) durch einheitliches Dispergieren von 1 bis 50 Gewichtsteilen unlöslicher Methylmethacrylatharzteilchen mit einem Gewichtsmittel der Teilchengröße von 1 bis 100 µm, in 100 Gewichtsteilen eines Grundharzes, umfassend 100 Gewichtsteile eines Methylmethacrylatharzes und 0 bis 70 Gewichtsteile eines kautschukartigen Polymers, erhältlich ist.

Das erfindungsgemäße laminierte Erzeugnis liefert ein Formteil mit kleinerer Dickenabweichung beim zweiten Warmformen und wird geeigneterweise als Material für eine Abdeckung für Beleuchtungen, Badewannen oder verschiedene Spielsachen, bei denen starkes Ziehen und kompliziertes Formen durchgeführt werden, eingesetzt.



DE 198 44 716 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein ein Methylnmethacrylatharz umfassendes laminiertes extrudiertes flächiges Kunstharzerzeugnis, insbesondere ein ein Methylnmethacrylatharz umfassendes laminiertes extrudiertes flächiges Kunstharzerzeugnis, mit dem ein zweites Warmformen durchgeführt werden kann, wodurch ein Formteil mit kleinerer Dickenabweichung erhalten wird.

Methylnmethacrylatharze sind Harze mit ausgezeichneter Transparenz und Lichtbeständigkeit und werden weitverbreitet in z. B. optischen Materialien, Abdeckungen für Beleuchtungen und Leuchtreklameschildern eingesetzt.

Methylnmethacrylatharze sind auch hinsichtlich der Eigenschaft des zweiten Warmformens ausgezeichnet, und können, nachdem sie einmal zu einem Erzeugnis extrudiert wurden, durch Erhitzen auf eine Temperatur oberhalb der Deformationstemperatur und Tiefziehen mit einer spezifischen Form versehen werden.

Beispiele dieses zweiten Warmformverfahrens umfassen Vakuumnachformen, Vakuumformen ohne Gegenform, Hubformen, Gratformen, Geradformen, Streckformen, Stülptiefziehen, Streckformen mit pneumatischer Vorstreckung, Formen mit mechanischer Vorstreckung, Stülpförmchen mit mechanischer Vorstreckung und dergleichen, und um die gewünschte Form zu erhalten, können diese Formverfahren einzeln oder als Kombination angewandt werden.

In jüngster Zeit wird eine Abdeckung für Beleuchtungen mit äußerst stark extrudiertem Eckbereich und tiefe Badewannen durch Super-Tiefziehen hergestellt, und die Formen der Formteile werden durch den Fortschritt der Formtechnik selbst zunehmend weiter kompliziert.

Starkes Tiefziehen mit kurzer Erhitzungsdauer oder Erhitzen auf eine niedrige Temperatur kommen ebenfalls als Entwicklung der Formverarbeitungstechnik zur Durchführung, weshalb auch von den Harzen, die geformt werden sollen, verlangt wird, daß sie so gestaltet sind, daß sie den schweren Bedingungen bei diesem Formen gewachsen sind.

Wenn das vorstehend erwähnte starke Tiefziehen unter Verwendung eines herkömmlichen Methylnmethacrylatharzes durchgeführt wird, besteht die Tendenz, daß das Erzeugnis beim Formen bricht, oder daß der Dickenunterschied zwischen dem hochgezogenen Teil und dem tiefgezogenen Teil des Erzeugnisses merklich zunimmt, auch wenn Formen möglich ist.

Zur Lösung dieser Probleme offenbart beispielsweise die JP-A-9-208,789 ein extrudiertes flächiges Erzeugnis, zu dem feine Teilchen mit spezifischen verzweigten Strukturen gegeben werden, und ein extrudiertes Erzeugnis, das dadurch erhalten wird, daß ein Methylnmethacrylatpolymer mit spezifischer vernetzter Struktur und ein kautschukartiges Polymer in einem Methylnmethacrylatharz enthalten sein können.

Das in JP-A 9-208 789 beschriebene extrudierte flächige Erzeugnis ist zwar ausgezeichnet, da es jedoch beim Durchführen des zweiten Warmformens zum Zusammenziehen neigt, besteht die Tendenz, daß ein einheitlich dünnes Erzeugnis nicht einfach erhalten wird, sofern nicht beim Extrudieren die Kühlbedingungen erfolgreich kontrolliert werden. Deshalb besteht darin ein Problem, daß in einer Extrusionsproduktionsstätte, bei der die Temperaturkontrolle schwierig ist, zwischen einem Erzeugnis, das im Sommer hergestellt wird, und einem im Winter hergestellten ein leichter Unterschied hinsichtlich der Formeigenschaften auftritt. Ferner sind diese flächigen Erzeugnisse teuer, weil wirksame Bestandteile im gesamten Erzeugnis dispergiert sind.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein ein Methylnmethacrylatharz umfassendes laminiertes extrudiertes flächiges Kunstharzerzeugnis bereitzustellen, das unabhängig von den Abkühlbedingungen erhalten wird und mit dem ein zweites Warmformen durchgeführt werden kann, wodurch ein Formteil mit kleinerer Dickenabweichung erhalten wird.

Diese Aufgabe wurde durch den überraschenden Befund gelöst, daß ein ein Methylnmethacrylatharz umfassendes laminiertes extrudiertes flächiges Kunstharzerzeugnis mit den genannten vorteilhaften Eigenschaften durch Laminieren dünner Schichten eines Methylnmethacrylatharzes, in dem unlösliche spezifische Acrylharzteilchen dispergiert sind, auf beide Oberflächen eines flächigen Erzeugnisses aus einem Methylnmethacrylatharz, in dem eine spezifische Menge eines kautschukartigen Polymers dispergiert ist, erhalten werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein ein Methylnmethacrylatharz umfassendes laminiertes extrudiertes flächiges Kunstharzerzeugnis, das durch Laminieren von Harzschichten (B) auf beide Oberflächen einer Harzschicht (A) mittels eines Mehrschicht-Extrusionsverfahrens erhältlich ist, wobei die Harzschicht (A) durch einheitliches Dispergieren von 0 bis 50 Gewichtsteilen eines kautschukartigen Harzes in 100 Gewichtsteilen eines Methylnmethacrylatharzes erhältlich ist, und wobei die Harzschicht (B) durch einheitliches Dispergieren von 1 bis 50 Gewichtsteilen unlöslicher Methylnmethacrylharzteilchen mit einem Gewichtsmittel der Teilchengröße von 0,1 bis 100 µm in 100 Gewichtsteilen eines Grundharzes, umfassend 100 Gewichtsteile eines Methylnmethacrylatharzes und 0 bis 70 Gewichtsteile eines kautschukartigen Polymers, erhältlich ist.

Fig. 1 ist eine Ansicht eines Formteils, das durch Formen des laminierten extrudierten flächigen Kunstharzerzeugnisses im Beispiel der vorliegenden Erfindung erhalten wurde.

Die Ziffern 0 bis 8 stellen Meßpunkte für die Dicke des Gegenstands dar.

In der vorliegenden Erfindung ist das Methylnmethacrylatharz ein Harz, das 50 Gew.-% oder mehr eines Methylnmethacrylatpolymers umfaßt, und kann auch ein Copolymer sein, das 50 Gew.-% oder mehr einer Methylnmethacrylateinheit und eine monofunktionale ungesättigte Monomereinheit als einen Bestandteil umfaßt.

Beispiele für monofunktionale ungesättigte Monomereinheiten, die mit Methylnmethacrylat copolymerisierbar sind, sind Methacrylate, wie Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Phenylmethacrylat, Benzylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat und, 2-Hydroxyethylmethacrylat; Acrylate, wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Cyclohexylacrylat, Phenylacrylat, Benzylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und 2-Hydroxyethylacrylat; ungesättigte Säuren, wie Methacrylsäure und Acrylsäure, Styrol, α -Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, Maleinsäureanhydrid, Phenylmaleinimid und Cyclohexylmaleinimid.

Ferner kann dieses Copolymer auch Glutarsäureanhydrid- und Glutarimideinheiten enthalten.

In der vorliegenden Erfindung ist das kautschukartige Polymer ein Acrylpolymer mit mehrschichtiger Struktur oder ein Pfropfcopolymer, das durch Pfropfpolymerisieren von 5 bis 80 Gewichtsteilen eines Kautschuks mit 95 bis 20 Ge-

wichtsteilen eines ethylenisch ungesättigten Monomers, insbesondere eines acrylisch ungesättigten Monomers und dergleichen erhalten wurde.

Das Acrylpolymer mit mehrschichtiger Struktur enthält 20 bis 60 Gewichtsteile einer Schicht eines Elastomers als inneren Bestandteil und eine harte Schicht als äußerste Schicht, und kann ferner auch eine harte Schicht als innerste Schicht enthalten.

Die Schicht eines Elastomers bedeutet eine Schicht eines Acrylpolymeren, das eine Glasumwandlungstemperatur (T_g) von weniger als 25°C aufweist, und das ein Polymer umfaßt, ein Polymer, das durch Vernetzen eines Polymeren aus wenigstens einem monoethylenisch ungesättigten Monomer, wie einem Niederalkylacrylat, Niederalkylmethacrylat, Niederalkoxyacrylat, Cyanoethylacrylat, Acrylamid, Hydroxyniederalkylacrylat, Hydroxyniederalkylmethacrylat, Acrylsäure und Methacrylsäure, mit einem polyfunktionalen Monomer erhalten wurde.

Das polyfunktionale Monomer ist ein Monomer, das mit den vorstehend erwähnten monoethylenisch ungesättigten Monomeren copolymerisiert werden kann, und schließt konjugierte Diene aus.

Beispiele für polyfunktionale Monomere sind Alkyldioldi(meth)acrylate, wie 1,4-Butandiol-di(meth)acrylat und Neopentylglycoldi(meth)acrylat; Alkylenglycoldi(meth)acrylate, wie Ethylenglycoldi(meth)acrylat, Diethylenglycoldi(meth)acrylat, Tetraethylenglycoldi(meth)acrylat, Propylenglycoldi(meth)acrylat und Tetrapropylenglycoldi(meth)acrylat; aromatische polyfunktionale Verbindungen, wie Divinylbenzol und Diallylphthalat; mehrwertige Alkohol(meth)acrylate, wie Trimethylolpropantri(meth)acrylat und Pentaerythrittetra(meth)acrylat; sowie Allylmethacrylate.

Diese Monomere können als Kombination zweier oder mehrerer eingesetzt werden.

Die harte Schicht ist eine Schicht eines Acrylpolymeren, das eine T_g von 25°C oder mehr besitzt, und das ein Polymer eines Alkylmethacrylats mit einem Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder ein Copolymer dieses Alkylmethacrylats mit einem copolymerisierbaren monofunktionalen Monomer umfaßt wie ein anderes Alkylmethacrylat, Alkylacrylat, Styrol, substituiertes Styrol, Acrylnitril oder Methacrylnitril. Es kann auch ein vernetztes Polymer sein, das durch weiteres Zugabe eines polyfunktionalen Monomers und Polymerisieren erhalten wurde.

Beispiele des Acrylpolymeren mit der mehrschichtigen Struktur sind in JP-B-55-27,576, JP-A-6-80,739 und 49-23,292 beschrieben.

Beispiele eines Kautschuks im vorstehend erwähnten Pfropfcopolymer sind Dienkautschuk, wie Polybutadienkautschuk, Acrylnitril-Butadien-Copolymerkautschuk und Styrol-Butadien-Copolymerkautschuk; Acrylkautschuk, wie Polybutylacrylat und Polypropylacrylat und Poly-2-ethylhexylacrylat; sowie ein Kautschuk aus Ethylen, Propylen und nichtkonjugiertem Dien.

Beispiele der ethylenischen Monomere, die zum Pfropfpolymerisieren dieses Kautschuks eingesetzt werden, sind Styrol, Acrylnitril und Alkyl(meth)acrylat.

Als dieses Pfropfcopolymer können diejenigen eingesetzt werden, welche in JP-A-55-147,514 und JP-B-47-9,740 beschrieben sind.

Die Menge des kautschukartigen Polymeren, das in der Harzschicht (A) dispergiert ist, beträgt 0 bis 50 Gewichtsteile, vorzugsweise 3 bis 20 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile des Methylmethacrylatharzes. Wenn diese Menge über 50 Gewichtsteilen liegt, nimmt der Young'sche Biegeelastizitätsmodul des flächigen Erzeugnisses ab.

Die Menge des kautschukartigen Polymeren, das in der Harzschicht (B) dispergiert ist, beträgt 0 bis 70 Gewichtsteile, vorzugsweise 5 bis 50 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile des Methylmethacrylatharzes. Wenn diese Menge über 70 Gewichtsteilen liegt, wird die Oberfläche des Erzeugnisses weicher und beim Formen leicht verkratzt.

Die unlöslichen Methylmethacrylatharzteilchen sind Harzteilchen, die selbst beim Extrudieren und Spritzgießen im Methylmethacrylatharz, in dem sie dispergiert sind, nicht gelöst werden. Ein Beispiel dieser unlöslichen Harzteilchen sind Methylmethacrylatharzteilchen mit hohem Molekulargewicht oder vernetzte Methylmethacrylatharzteilchen.

Harzteilchen mit hohem Molekulargewicht werden durch Polymerisation von Methylmethacrylat oder durch Copolymerisation von 50 Gew.-% oder mehr, vorzugsweise 80 Gew.-% oder mehr an Methylmethacrylat und einem Monomer mit einer radikalisch polymerisierbaren Doppelbindung im Molekül erhalten. Diese Harzteilchen besitzen ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts (Mw) von 500.000 bis 5.000.000.

Beispiele des Monomers mit einer radikalisch polymerisierbaren Doppelbindung im Molekül sind Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Phenylmethacrylat, Benzylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Cyclohexylacrylat, Phenylacrylat, Benzylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Methacrylsäure, Acrylsäure, Styrol, Chlorstyrol, Bromstyrol, Vinyltoluol und α -Methylstyrol. Diese Monomere können als Kombination zweier oder mehrerer eingesetzt werden.

Vernetzte Harzteilchen werden durch Copolymerisation von Monomeren mit wenigstens zwei Doppelbindungen im Molekül mit Methylmethacrylat oder durch Copolymerisation von 50 Gew.-% oder mehr an Methylmethacrylat, einem Monomer mit einer radikalisch polymerisierbaren Doppelbindung im Molekül und einem Monomer mit wenigstens zwei radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen im Molekül erhalten.

Das Monomer mit wenigstens zwei radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen im Molekül ist mit den vorstehend erwähnten Monomeren copolymerisierbar und schließt konjugierte Diene aus, und die vorstehend erwähnten polyfunktionalen Monomere sind als Beispiele aufgeführt.

Diese vernetzten Harzteilchen besitzen ein Gelverhältnis von 10% oder mehr, was durch Lösen der Teilchen in Aceton gemessen wird.

Die Zusammensetzung der unlöslichen Methylmethacrylatharzteilchen ist nicht kritisch solange sie im Bereich der vorstehend erwähnten Zusammensetzung liegt, und vorzugsweise liegt sie so nahe wie möglich an der Zusammensetzung des Methylmethacrylatharzes, das das Grundharz ist. Genauer gesagt, ist erwünscht, daß der Unterschied des Anteils der Methylmethacrylatmonomereinheit, die das Grundharz ausmacht, und des Anteils der Methylmethacrylatmonomereinheit, welche die Harzteilchen ausmacht, 30% nicht übersteigt. Wenn der Unterschied über 30% liegt, wird die Dickenabweichung des Formteils beim Durchführen des zweiten Warmformens manchmal nicht verringert.

Unlösliche Methylmethacrylatharzteilchen werden durch Polymerisieren dieser Grundbestandteile mittels eines Verfahrens, wie ein Emulsionspolymerisationsverfahren, Dispersionspolymerisationsverfahren, Suspensionspolymerisation

onsverfahren oder Mikrosuspensionspolymerisationsverfahren erhalten.

Die Teilchengröße der erfindungsgemäßen unlöslichen Methylmethacrylatharzteilchen beträgt 0,1 bis 100 µm, ausgedrückt als Gewichtsmittel der Teilchengröße. Wenn sie weniger als 0,1 µm beträgt, wird die Dickenabweichung des Formteils beim zweiten Warmformen nicht verringert, und wenn sie über 100 µm liegt wird die Schlagbeständigkeit des Erzeugnisses verringert.

Die Menge der unlöslichen Harzteilchen, die in der Harzschicht (B) dispergiert sind, beträgt 1 bis 50 Gewichtsteile, vorzugsweise 3 bis 20 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile des Grundharzes, umfassend 100 Gewichtsteile eines Methylmethacrylatharzes und 0 bis 70 Gewichtsteile eines kautschukartigen Polymers. Wenn sie weniger als 1 Gewichtsteil beträgt, wird die Dickenabweichung des Formteils nicht verringert, selbst wenn ein zweites Warmformen durchgeführt wird, und wenn sie über 50 Gewichtsteilen liegt, wird die Schlagbeständigkeit des Erzeugnisses verringert.

In der vorliegenden Erfindung ist die Dicke des laminierten extrudierten flächigen Kunstharzerzeugnisses nicht besonders begrenzt und beträgt vorzugsweise 0,1 bis 10 mm.

Hinsichtlich des Schichtenaufbaus ist es notwendig, daß die Harzschichten (B) beide Oberflächen der Harzschicht (A) bedecken. Wenn lediglich eine Oberfläche bedeckt ist, wird die Dickenabweichung des erzeugten Gegenstands nicht verringert.

Das Verhältnis der Schichtdicken [Harzschicht (B)/Harzschicht (A)/Harzschicht (B)] beträgt ungefähr 1/200/1 bis 1/1/1 und vorzugsweise 1/50/1 bis 1/2/1. Wenn die Harzschicht zu dünn ist, wird die Dickenabweichung des Formteils nicht verringert, und andererseits nimmt, wenn die Harzschicht (A) zu dünn ist, die dispergierte Menge der unlöslichen Teilchen selbst zu, und obwohl die Dickenabweichung des Formteils verringert ist, tritt hinsichtlich der Kosten ein Nachteil auf.

Zur Herstellung einer Zusammensetzung, in der das kautschukartige Polymer und die unlöslichen Harzteilchen im Methylmethacrylatharz dispergiert sind, können allgemein bekannte Verfahren angewandt werden. Es gibt ein Verfahren, in dem diese Bestandteile mittels eines Henschel-Mischers, Taumelmischers und dergleichen mechanisch gemischt und mittels eines Banbury-Mischers oder eines Einschnecken- oder Doppelschneckenextruders geschmolzen und geknetet werden. Ferner ist es auch möglich, mittels des nachstehend beschriebenen Mehrschicht-Extrusionsverfahrens eines laminierten extrudierten flächigen Kunstharzerzeugnisses in einem Schritt herzustellen.

Zur Herstellung des laminierten extrudierten flächigen Kunstharzerzeugnisses aus der entstandenen Zusammensetzung werden allgemein bekannte Mehrschicht-Extrusionsverfahren angewandt. Das Mehrschicht-Extrusionsverfahren ist ein Verfahren, in dem Zusammensetzungen der Harzschicht (A) und der Harzschicht (B) mittels zwei oder drei Einschnecken- oder Doppelschneckenextrudern geschmolzen und geknetet werden, und anschließend die Zusammensetzungen durch eine Zuführblockdüse oder Mehrfachdüse laminiert werden, und ein laminiertes geschmolzenes flächiges Kunstharzerzeugnis zur Verfestigung mittels einer Walzeneinheit abgekühlt wird, wodurch ein laminiertes flächiges Kunstharzerzeugnis erhalten wird.

Ohne spezifische Probleme werden in der Harzschicht (A) und der Harzschicht (B) zusätzlich zu den vorstehend erwähnten Materialien Zusatzstoffe, wie ein licht-diffundierendes Mittel, Farbstoff, optischer Stabilisator, Ultraviolett-Absorptionsmittel, Antioxidans, Trennmittel, Flammenhemmstoff und Mittel gegen elektrostatische Aufladung, dispergiert, und selbstverständlich können sie als Kombination zweier oder mehrerer dispergiert werden.

Das erfindungsgemäße laminierte extrudierte flächige Kunstharzerzeugnis, umfassend ein Methylmethacrylatharz, liefert ein Formteil mit kleinerer Dickenabweichung beim zweiten Warmformen und wird geeigneterweise als Material für eine Abdeckung für Beleuchtungen, Badewanne, verschiedene Spielsachen und dergleichen, bei denen starkes Ziehen und kompliziertes Formen angewandt wird, eingesetzt.

Beispiele

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die vorliegende Erfindung weiter, aber begrenzen nicht deren Umfang. Es folgen Extrusionsapparaturen, die in den Beispielen verwendet wurden.

- Extruder (1): Schneckendurchmesser 40 mm, Einzelschnecke mit Krümmung (hergestellt von Tanabe Plastics Machinery Co., Ltd.)
- Extruder (2): Schneckendurchmesser 20 mm, Einzelschnecke mit Krümmung (hergestellt von Tanabe Plastics Machinery Co., Ltd.)
- Zuführblock: zwei Arten-drei Schichten-Verteilung (hergestellt von Tanabe Plastics Machinery Co., Ltd.)
- Düse: T-Düse, Ausgußbreite 250 mm, Ausgußabstand 6 mm
- Walze: drei Polierwalzen vom vertikalen Typ

Die Bewertungsverfahren sind wie folgt.

(1) Gewichtsmittel der Teilchengröße

Dieses wurde mittels eines Teilchengrößenanalysators (Mikrospur-Teilchengrößenanalysator Modell 9220 FRA, hergestellt von Leeds & Northrup Ltd.) gemessen, und der D_{50} -Wert wurde als mittlere Teilchengröße angenommen.

(2) Bestätigung der Dicke

Die Zusammensetzung der Harzschicht (B) wurde temporär eingefärbt, die Endoberfläche des entstandenen laminierten extrudierten flächigen Kunstharzerzeugnisses, die unter Verwendung dieser eingefärbten Zusammensetzung hergestellt worden war, wurde mit einem 15fach-Vergrößerungsglas betrachtet, und die Dicke des laminierten Teils wurde bestätigt.

(3) Warmformen

Ein laminiertes extrudiertes flächiges Kunstharzerzeugnis mit 30 cm · 20 cm wurde von beiden Seiten durch Ferninfrarot-Flächenheizgeräte so erhitzt daß die Oberflächentemperatur auf 140°C und 170°C anstieg, und ein wie in Fig. 1 gezeigtes Formteil wurde mittels einer Hubformmaschine (Typ TR-300, hergestellt von Osaka Banki Seisakusho Co. Ltd., Hubfläche: 10 cm · 5 cm, Hubhöhe: 10 cm) erhalten. 5

(4) Dickenmessung

Die Dicken eines Formteils an den Punkten "0", "1" bis "8", die in Fig. 1 gezeigt werden, wurden mittels eines Ultraschall-Dickenmeßgeräts (ULTRASONIC GAGE MODEL 5222, hergestellt von PANAMETRICS Ltd.) gemessen. 10

"0" bedeutet den Mittelpunkt der Spitze, und "1" bis "8" bedeuten Punkte, die sich auf der Seitenfläche eines Formteils um jeweils einen 1 cm abwärts vom Mittelpunkt der Spitze erstrecken.

Bezugsbeispiel 1 15

[Herstellung des kautschukartigen Polymers]

Ein Acrylpolymer mit dreischichtiger Struktur wurde gemäß einem im Beispiel von JP-B-55-27,576 beschriebenen Verfahren hergestellt. 20

In ein Glasreaktionsgefäß mit einem Innenvolumen von 5 l wurden 1.700 g demineralisiertes Wasser, 0,7 g Natriumcarbonat und 0,3 g Natriumpersulfat eingefüllt, und das Gemisch wurde im Stickstoffstrom gerührt, und nachdem 4,46 g eines Emulgiermittels (Pellex OT-P, hergestellt von Kao Corp.), 150 g demineralisiertes Wasser, 150 g Methylmethacrylat und 0,3 g Allylmethacrylat eingefüllt worden waren, wurde das Gemisch auf 75°C erwärmt und 150 Minuten gerührt.

Anschließend wurden hierzu innerhalb von 90 Minuten durch getrennte Einlässe ein Gemisch aus 689 g Butylacrylat, 162 g Styrol und 17 g Allylmethacrylat sowie ein Gemisch aus 0,85 g Natriumpersulfat, 7,4 g eines Emulgiermittels (Pellex OT-P, hergestellt von Kao Corp.) und 50 g demineralisiertes Wasser gegeben, und das entstandene Gemisch wurde weitere 90 Minuten polymerisiert. 25

Nach dem Ende der Polymerisation wurden ein Gemisch aus 326 g Methylacrylat und 14 g Ethylacrylat sowie 30 g demineralisiertes Wasser, in dem 0,34 g Natriumpersulfat gelöst worden waren, durch getrennte Einlässe innerhalb von 30 Minuten zugegeben. Nach dem Ende der Zugabe wurde das Gemisch weitere 60 Minuten gehalten, wodurch die Polymerisation vervollständigt wurde. 30

Der entstandene Latex wurde in eine 0,5%ige wäßrige Aluminiumchloridlösung gegeben, wodurch ein Polymer ausflockte. Dieses Polymer wurde fünfmal mit heißem Wasser gewaschen und getrocknet, wodurch ein Acrylpolymer mit dreischichtiger Struktur erhalten wurde. 35

Bezugsbeispiel 2

[Herstellung von vernetzten Methylmethacrylatharzteilchen]

In ein Glasreaktionsgefäß mit einem Innenvolumen von 2 l wurden 1.200 g demineralisiertes Wasser, 0,4 g Natriumpoly-methacrylat (Mw = 7.000.000, hergestellt von Wako Pure Chemical Co., Ltd.), 1,2 g Polyoxyethylenpolyoxypropylenether (Pluronic F 68, hergestellt von Asahi Denka Co., Ltd.) und 1,2 g Dinatriumhydrogenphosphat eingefüllt, und anschließend wurde ein Monomergemisch, umfassend 380 g Methylmethacrylat, 17 g Methylacrylat, 2 g Ethylenglycoldimethacrylat, 0,8 g Lauroylperoxid und 1,5 g n-Dodecylmercaptan eingefüllt. 40

Unter Rühren mit 800 U/min wurden innerhalb von zwei Stunden bei 75°C kontinuierlich 0,4 g Natriumpoly-methacrylat zugegeben, wobei das Polymerisationsverhältnis im Bereich von 12 bis 100% lag. Nach der Polymerisation wurde das Gemisch gewaschen, entwässert, getrocknet und anschließend mittels eines Windsichters (TC-15N, hergestellt von Nisshin Engineering Co., Ltd.) klassifiziert, wodurch Teilchen mit einem Gewichtsmittel der Teilchengröße von 33 µm erhalten wurden. 45

Beispiele 1 bis 3 50

[Harzschicht (A)]

3 Gewichtsteile Calciumcarbonat (hergestellt von Maruo Calcium Co., Ltd., mittlere Teilchengröße 3 µm) wurden mittels eines Henschel-Mischers mit 100 Gewichtsteilen eines Gemischs, erhalten durch Mischen von 100 Gewichtsteilen eines Methylmethacrylatharzes (Sumipex EXA, hergestellt von Sumitomo Chemical Co., Ltd.) und des in Bezugsbeispiel 1 hergestellten kautschukartigen Polymers in der in Tabelle 1 angegebenen Menge gemischt, anschließend wurde das Gemisch mittels des Extruders ① geschmolzen und geknetet und in einen Zuführblock gegeben. 55

[Harzschicht (B)]

Die in Bezugsbeispiel 2 hergestellten vernetzten Methylmethacrylatharzteilchen wurden mittels eines Henschel-Mischers in der in Tabelle 1 angegebenen Menge mit 100 Gewichtsteilen eines Gemischs, erhalten durch Mischen des gleichen Methylmethacrylatharzes, wie es in der Harzschicht (A) verwendet worden war, und des kautschukartigen Polymers, das in Bezugsbeispiel 1 hergestellt worden war, in den jeweils in Tabelle 1 angegebenen Mengen, gemischt, anschließend wurde das Gemisch mittels des Extruders ② geschmolzen und geknetet und in einen Zuführblock gegeben. 60

[Laminiertes extrudiertes flächiges Kunstharzerzeugnis]

Mehrschicht-Extrudieren des dreischichtigen Aufbaus mit 0,1 mm/1,8 mm/0,1 mm wurde unter Verwendung der Harzschicht (A) als einer Zwischenschicht und der Harzschichten (B) als Oberflächenschichten bei einer Extrusionsharztemperatur von 265°C durchgeführt, wodurch ein laminiertes extrudiertes flächiges Kunstharzerzeugnis mit einer Breite von 21 cm hergestellt wurde.

Die Ergebnisse der Bewertung sind in Tabelle 2 angegeben.

Beispiel 4

[Harzschicht (A)]

3 Gewichtsteile Calciumcarbonat (hergestellt von Maruo Calcium Co., Ltd., mittlere Teilchengröße 3 µm) wurden mittels eines Henschel-Mischers mit 100 Gewichtsteilen eines Gemischs, erhalten durch Mischen von 100 Gewichtsteilen des gleichen Methylmethacrylatharzes, wie es in Beispiel 1 verwendet worden war, und des kautschukartigen Polymers, das in Bezugsbeispiel 1 hergestellt worden war, in der in Tabelle 1 angegebenen Menge, gemischt, anschließend wurde das Gemisch mittels des Extruders ① geschmolzen und geknetet und in einen Zuführblock gegeben.

[Harzschicht (B)]

Die in Bezugsbeispiel 2 hergestellten vernetzten Methylmethacrylatharzteilchen wurden mittels eines Henschel-Mischers in der in Tabelle 1 angegebenen Menge mit 100 Gewichtsteilen eines Gemischs, erhalten durch Mischen des gleichen Methylmethacrylatharzes, wie es in der Harzschicht (A) eingesetzt worden war, und des kautschukartigen Polymers, das in Bezugsbeispiel 1 hergestellt worden war, in den jeweils in Tabelle 1 angegebenen Mengen, gemischt, anschließend wurde das Gemisch mittels des Extruders ② geschmolzen und geknetet und in einen Zuführblock gegeben.

[Laminiertes extrudiertes flächiges Kunstharzerzeugnis]

Mehrschicht-Extrudieren des dreischichtigen Aufbaus mit 0,2 mm/2,6 mm/0,2 mm wurde unter Verwendung der Harzschicht (A) als einer Zwischenschicht und der Harzschichten (B) als Oberflächenschichten bei einer Extrusionsharztemperatur von 265°C durchgeführt, wodurch ein laminiertes extrudiertes flächiges Kunstharzerzeugnis mit einer Breite von 21 cm hergestellt wurde.

Die Ergebnisse der Bewertung sind in Tabelle 2 angegeben.

Beispiel 5

[Harzschicht (A)]

1,6 Gewichtsteile Calciumcarbonat (hergestellt von Maruo Calcium Co. Ltd., mittlere Teilchengröße 3 µm), 0,02 Gewichtsteile Titanoxid (hergestellt von Ishihara Sangyo Co. Ltd.) und 0,5 Gewichtsteile eines Natriumalkylsulfonats (mit 15 bis 16 Kohlenstoffatomen, geradkettig) wurden mittels eines Henschel-Mischers mit 100 Gewichtsteilen eines Gemischs, erhalten durch Mischen von 100 Gewichtsteilen des gleichen Methylmethacrylatharzes, wie es in Beispiel 1 verwendet worden war, und des kautschukartigen Polymers, das in Bezugsbeispiel 1 hergestellt worden war, in der in Tabelle 1 angegebenen Menge, gemischt, anschließend wurde das Gemisch mittels des Extruders ① geschmolzen und geknetet und in einen Zuführblock gegeben.

[Harzschicht (B)]

0,5 Gewichtsteile des gleichen Natriumalkylsulfonats, wie es in der Harzschicht (A) eingesetzt worden war, wurden mittels eines Henschel-Mischers mit 100 Gewichtsteilen eines Gemischs, erhalten durch Mischen des gleichen Methylmethacrylatharzes, wie es in der Harzschicht (A) eingesetzt worden war, und des kautschukartigen Polymers, das in Bezugsbeispiel 1 hergestellt worden war, in den jeweils in Tabelle 1 angegebenen Mengen, gemischt, anschließend wurde das Gemisch mittels des Extruders ② geschmolzen und geknetet und in einen Zuführblock gegeben.

[Laminiertes extrudiertes flächiges Kunstharzerzeugnis]

Mehrschicht-Extrudieren des dreischichtigen Aufbaus mit 0,2 mm/2,6 mm/0,2 mm wurde unter Verwendung der Harzschicht (A) als einer Zwischenschicht und der Harzschichten (B) als Oberflächenschichten bei einer Extrusionsharztemperatur von 265°C durchgeführt, wodurch ein laminiertes extrudiertes flächiges Kunstharzerzeugnis mit einer Breite von 22 cm und einer Dicke von 3 mm hergestellt wurde.

Die Ergebnisse der Bewertung sind in Tabelle 2 angegeben.

Beispiel 6

[Harzschicht (A)]

1,6 Gewichtsteile Calciumcarbonat (hergestellt von Maruo Calcium Co., Ltd., mittlere Teilchengröße 3 µm) und 0,02 Gewichtsteile Titanoxid (hergestellt von Ishihara Sangyo Co., Ltd.) wurden mittels eines Henschel-Mischers mit 100 Ge-

wichtsteilen eines Gemischs, erhalten durch Mischen von 100 Gewichtsteilen des gleichen Methylmethacrylatharzes, wie es in Beispiel 1 eingesetzt worden war, und des kautschukartigen Polymers, das in Bezugsbeispiel 1 hergestellt worden war, in der in Tabelle 1 angegebenen Menge, gemischt, anschließend wurde das Gemisch mittels des Extruders ① geschmolzen und geknetet und in einen Zuführblock gegeben.

[Harzschrift (B)]

0,5 Gewichtsteile eines Natriumalkylsulfonats (mit 15 bis 16 Kohlenstoffatomen, geradkettig) wurden mittels eines Henschel-Mischers mit 100 Gewichtsteilen eines Gemischs, erhalten durch Mischen des gleichen Methylmethacrylatharzes, wie es in der Harzschrift (A) eingesetzt worden war, des kautschukartigen Polymers, das in Bezugsbeispiel 1 hergestellt worden war, und der vernetzten Methylmethacrylatharzteilchen, die in Bezugsbeispiel 2 hergestellt worden waren, in den jeweils in Tabelle 1 angegebenen Mengen, gemischt, anschließend wurde das Gemisch mittels des Extruders ② geschmolzen und geknetet und in einen Zuführblock gegeben.

[Laminiertes extrudiertes flächiges Kunstharzerzeugnis]

Mehrschicht-Extrudieren des dreischichtigen Aufbaus mit 0,1 mm/1,8 mm/0,1 mm wurde unter Verwendung der Harzschrift (A) als einer Zwischenschicht und der Harzschriften (B) als Oberflächenschichten bei einer Extrusionsharztemperatur von 265°C durchgeführt, wodurch ein laminiertes extrudiertes flächiges Kunstharzerzeugnis mit einer Breite von 21 cm und einer Dicke von 2 mm hergestellt wurde.

Die Ergebnisse der Bewertung sind in Tabelle 2 angegeben.

Vergleichsbeispiel 1

Die gleiche Vorgehensweise wie in Beispiel 4 wurde durchgeführt, ausgenommen, daß ein Fließweg der Harzschrift (B) unterbrochen wurde, indem der Zuführblock aus Beispiel 4 im zweischichtigen Extrusionsformmodus betrieben wurde. Ein laminiertes extrudiertes flächiges Kunstharzerzeugnis mit einer Breite von 20 cm wurde hergestellt, bei der die Dicke der Harzschrift (B) zur Harzschrift (A) 0,2 mm/2,8 mm betrug.

Die Ergebnisse der Bewertung sind in Tabelle 2 angegeben.

Vergleichsbeispiel 2

Die gleiche Vorgehensweise wie in Beispiel 4 wurde durchgeführt, ausgenommen, daß die Materialien für die Harzschrift (A) und die Harzschrift (B) in Beispiel 4 abgeändert wurden, wodurch ein laminiertes extrudiertes flächiges Kunstharzerzeugnis hergestellt wurde.

Die Ergebnisse der Bewertung sind in Tabelle 2 angegeben.

Vergleichsbeispiel 3

25 Gewichtsteile des gleichen kautschukartigen Polymers, das in Bezugsbeispiel 1 hergestellt worden war wurden mittels eines Henschel-Mischers mit 100 Gewichtsteilen des gleichen Methylmethacrylatharzes, wie es in Beispiel 1 eingesetzt worden war, gemischt, anschließend wurde das Gemisch mittels des Extruders ① geschmolzen und geknetet, und ein einschichtiges extrudiertes flächiges Kunstharzerzeugnis mit einer Breite von 20 cm und einer Dicke von 3 mm wurde bei einer Extrusionsharztemperatur von 265°C hergestellt.

Die Ergebnisse der Bewertung sind in Tabelle 2 angegeben.

Vergleichsbeispiel 4

13 Gewichtsteile der in Bezugsbeispiel 2 hergestellten Teilchen wurden mittels eines Henschel-Mischers mit 100 Gewichtsteilen eines Gemischs aus 100 Gewichtsteilen des gleichen Methylmethacrylatharzes, wie es in Beispiel 1 eingesetzt worden war, und 25 Gewichtsteilen des kautschukartigen Polymers, das in Bezugsbeispiel 1 hergestellt worden war, gemischt, anschließend wurde das Gemisch mittels des Extruders ① geschmolzen und geknetet, und ein einschichtiges extrudiertes flächiges Kunstharzerzeugnis mit einer Breite von 20 cm und einer Dicke von 3 mm wurde bei einer Extrusionsharztemperatur von 265°C hergestellt.

Die Ergebnisse der Bewertung sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 1

	Schicht- aufbau (mm)	Harzschicht (A)		Harzschicht (B)		
		Harz		Harz		Teilchen
		PMMA (Teile)	kautschuk- artiges Poly- mer (Teile)	PMMA (Teile)	kautschuk- artiges Poly- mer (Teile)	dispergierte Menge (Teile)
Beispiel 1	0,1/1,8/0,1	100	10	100	14	9
Beispiel 2	0,1/1,8/0,1	100	14	100	39	7
Beispiel 3	0,1/1,8/0,1	100	14	100	39	11
Beispiel 4	0,2/2,6/0,2	100	25	100	0	13
Beispiel 5	0,2/2,6/0,2	100	0	100	42	5
Beispiel 6	0,1/1,8/0,1	100	4	100	45	11
Vgl.-bsp. 1	0,2/2,8	100	25	100	0	13

PMMA: Methylmethacrylatharz

Teile: Gewichtsteile

Tabelle 2

	Halte- temperatur (°C)	Punkte zur Messung der Gegenstanddicke									maximaler Unterschied (mm)	
		0 (mm)	1 (mm)	2 (mm)	3 (mm)	4 (mm)	5 (mm)	6 (mm)	7 (mm)	8 (mm)		
Beispiel	1	1,502	1,547	1,288	1,408	1,535	1,671	1,795	1,922	2,002	0,714	
	2	1,577	1,615	1,286	1,344	1,469	1,625	1,77	1,918	2,047	0,761	
	3	1,585	1,644	1,329	1,428	1,544	1,689	1,828	1,948	1,991	0,662	
	4	1,70	1,216	1,13	1,247	1,487	1,584	1,727	1,87	1,903	1,069	
	5	1,70	1,591	1,054	1,187	1,324	1,433	1,530	1,650	1,740	0,649	
6	1,70	1,414	0,765	0,651	0,689	0,775	0,888	0,989	1,122	1,223	0,763	
Vgl.-bsp.	1	1,70	3,055	1,007	0,993	1,122	1,288	1,47	1,613	1,771	1,885	2,048
	2	1,70	2,719	1,103	1,116	1,214	1,353	1,477	1,629	1,76	1,774	1,616
	3	1,70	2,959	0,966	1,01	1,129	1,288	1,461	1,62	1,757	1,835	1,993
	4	1,70	2,272	1,167	1,022	1,155	1,33	1,53	1,725	1,915	2,022	1,250

Patentansprüche

1. Ein Methylmethacrylatharz umfassendes laminiertes extrudiertes flächiges Kunstharzerzeugnis, das durch La-

minieren von Harzschichten (B) auf beide Oberflächen einer Harzschicht (A) mittels eines Mehrschicht-Extrusionsverfahrens erhältlich ist, wobei die Harzschicht (A) durch einheitliches Dispergieren von 0 bis 50 Gewichtsteilen eines kautschukartigen Polymers in 100 Gewichtsteilen eines Methylmethacrylatharzes erhältlich ist, und wobei die Harzschicht (B) durch einheitliches Dispergieren von 1 bis 50 Gewichtsteilen unlöslicher Methylmethacrylatharzteilchen mit einem Gewichtsmittel der Teilchengröße von 1 bis 100 µm in 100 Gewichtsteilen eines Grundharzes, umfassend 100 Gewichtsteile eines Methylmethacrylatharzes und 0 bis 70 Gewichtsteile eines kautschukartigen Polymers, erhältlich ist.

2. Flächiges Erzeugnis nach Anspruch 1, wobei das Methylmethacrylatharz ein Harz, das 50 Gew.-% oder mehr eines Methylmethacrylatpolymers enthält, oder Copolymer ist, das 50 Gew.-% oder mehr einer Methylmethacrylateinheit und eine monofunktionale ungesättigte Monomereinheit als einen Bestandteil umfaßt.

3. Flächiges Erzeugnis nach Anspruch 1 oder 2, wobei das kautschukartige Polymer ein Acrylpolymer mit mehrschichtiger Struktur oder ein Pfropfcopolymer ist, das durch Pfropfpolymerisieren von 5 bis 80 Gewichtsteilen eines Kautschuks mit 95 bis 20 Gewichtsteilen eines ethylenisch ungesättigten Monomers erhalten wurde.

4. Flächiges Erzeugnis nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die unlöslichen Methylmethacrylatharzteilchen Methylmethacrylatharzteilchen mit hohem Molekulargewicht oder vernetzte Methylmethacrylatharzteilchen sind.

5. Flächiges Erzeugnis nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Unterschied des Anteils der Methylmethacrylatmonomereinheit, die das Grundharz ausmacht, und des Anteils der Methylmethacrylatmonomereinheit, die das Harzteilchen ausmacht, 30% nicht übersteigt.

6. Flächiges Erzeugnis nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Menge des kautschukartigen Polymers, das in der Harzschicht (A) dispergiert ist, 3 bis 20 Gewichtsteile beträgt.

7. Flächiges Erzeugnis nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Menge des kautschukartigen Polymers, das in der Harzschicht (B) dispergiert ist, 5 bis 50 Gewichtsteile beträgt.

8. Flächiges Erzeugnis nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das Verhältnis der Schichtdicken [Harzschicht (B)/Harzschicht (A)/Harzschicht (B)] 1/200/1 bis 1/1/1 beträgt.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

Figur 1

